

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-088023
 (43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.Cl. H01M 10/40
 H01M 6/16

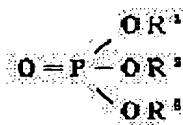
(21)Application number : 06-221663	(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD SONY CORP
(22)Date of filing : 16.09.1994	(72)Inventor : HIBARA AKIO YOKOYAMA KEIICHI FUJITA SHIGERU NARUSE YOSHIAKI KOMARU TOKUO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte with self-extinguishing function and having conductivity of a practical-use level by using an organic solvent containing a specific compound as the solvent of an electrolyte.

CONSTITUTION: By replacing at least one of substituent groups of a phosphoric ester with a halogen atom such as a fluorine atom, reactivity of the phosphoric ester with lithium metal is decreased, and by adding it to an electrolyte, self-extinguishing function is kept and performance of a battery is enhanced. A phosphoric ester compound has self-extinguishing function, and by adding to the electrolyte, the self-extinguishing function is given to the electrolyte, and by replacing at least one of R1, R2, and R3 with a halogen atom, reactivity of the nonaqueous electrolyte with lithium metal can be decreased. The self-extinguishing function is increased with the increase in the content of phosphorus, that is, with the decrease in the molecular weight of R1, R2, and R3, and with the increase in the adding amount. By increasing the adding amount of phosphoric ester with high molecular weight, since viscosity of the electrolyte is increased and conductivity is decreased, the amount of carbon of R1, R2, and R3 is required to decrease.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.03.2001
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-88023

(43)公開日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40
6/16

識別記号 A
Z
A

序内整理番号 F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-221663

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22)出願日 平成6年(1994)9月16日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 榎原 昭男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 横山 恵一

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 守谷 一雄 (外1名)

最終頁に続く

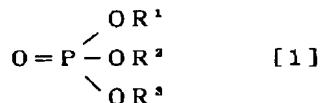
(54)【発明の名称】 非水電解液および非水電解液電池

(57)【要約】

【目的】 自己消火作用を有し、リチウム金属との反応性が低く、かつ耐電圧が高い非水電解液を提供する。高電圧を発生させることができ、充放電性能等の電池性能の優れた非水電解液電池を提供する。

【構成】 電池、特に負極活性物質としてリチウムイオンのドープ・アンドープが可能な炭素材料を用い、正極活性物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物を用いた電池に好適な非水電解液であり、この電解液は電解質としてリチウム塩、好適にはLiPF₆を含み、溶媒として、一般式 [I] のリン酸エステル化合物を含有するもの用いる。

【化1】



式中 R¹、R²、R³ は同一あるいは異なる基で、R¹ と R² はアルキル基又はハロゲン原子置換アルキル基を表わし、R¹、R²、R³ の少なくとも一つはハロゲン原子置換アルキル基である。

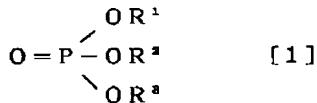
ン原子置換アルキル基である。溶媒として上記リン酸エステルの他に炭酸エステル等の鎖状エステル及び/又は環状エステルを含む。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質としてリチウム塩を含む非水電解液であって、電解質溶媒は、一般式〔1〕で表されるリン酸エステル化合物を含有することを特徴とする非水電解液。

【化1】



(R¹、R²、R³は同一あるいは異なるアルキル基またはハロゲン原子置換アルキル基を表し、R¹、R²、R³の少なくとも1つはハロゲン原子置換アルキル基を表す。)

【請求項2】 請求項1記載の一般式〔1〕において、ハロゲン原子置換アルキル基はフッ素原子置換アルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】 請求項1記載の一般式〔1〕において、ハロゲン原子置換アルキル基は炭素数が2個ないし4個であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解液。

【請求項4】 前記電解質溶媒として、一般式〔2〕で表される鎖状エステル化合物及び/又は環状エステル化合物を含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載の非水電解液。

【化2】



(式中、R¹はメチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基あるいはエトキシ基を表し、R⁵は炭素数1から3個の鎖状あるいは分枝状アルキル基を表す。)

【請求項5】 前記リン酸エステル化合物の含有量が電解液溶媒全体の1~20体積%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の非水電解液。

【請求項6】 前記電解質としてLiPF₆を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の非水電解液。

【請求項7】 電解質の含有量が、0.1~3.0モル/リットルの範囲であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項記載の非水電解液。

【請求項8】 電解液として請求項1ないし7のいずれか1項記載の非水電解液を含む非水電解液電池。

【請求項9】 負極活性物質として金属リチウム、リチウム合金及びリチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料から選ばれる材料を含む負極と、正極活性物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極とを有することを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 本発明は新規な非水電解液及びそれを用いた非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水電解液を用いた電池は、高電圧、高エネルギー密度を有し、かつ貯蔵性などの信頼性に優れているため、広く民生用電子機器の電源に用いられている。非水電解液としては、一般に高誘電率の溶媒である炭酸プロピレン、ヤーブチロラクトン、スルホラン等に、低粘度溶媒であるジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、また1,3-ジオキソラン等を混合した溶媒にLiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiAlCl₄、LiSIF₆等の電解質を混合したものが用いられている。

【0003】 しかし、このような非水電解液の溶媒は耐電圧の低いものが多く、耐電圧の低い溶媒を用いた電解液を二次電池に使用した場合、充放電を繰返すと溶媒が電気分解され、そのため生成したガスにより電池の内圧が上昇したり、生成物が重合反応を起こし電極に付着する等の事態が生じてしまう。このため、電池の充放電効率が低下し、電池エネルギー密度の低下により、電池の寿命が短くなる等の問題があった。電解液の耐久性を向上させる試みとしては、従来用いられていたヤーブチロラクトン、エチルアセテート等のエステル類や、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類などの耐電圧の低い溶媒の代りに耐電圧の高い炭酸ジエチル等の炭酸エステルを使用し、充放電の反復後の電池エネルギー密度の低下を抑制することが提案されている(例えば特開平2-10666号公報)。

【0004】 一方、リチウム二次電池の負極には金属リチウム、またはリチウム合金が用いられているが、充放電を繰返すと電解液中のリチウムイオンが負極上に偏つて析出し、デンドライトと呼ばれる針状の反応性の高い金属が生成される場合があった。デンドライトが電極から脱落すると、自己消耗し電池のサイクル寿命が短くなってしまう、正極と負極を隔てるセバレータをデンドライトが貫通しショートする可能性がある等の問題点も考えられている。

【0005】

【発明が解決すべき課題】 ところで、エネルギー密度の高い電池が望まれていることから、高電圧電池について各方面から研究が進められている。例えば、電池の正極にLi₁CoO₂やLiNiO₂、Li₂Mn₂O₄などのリチウムと遷移金属の複合酸化物を使用し、負極に炭素材料を使用した、ロッキングチェア型とよばれる二次電池が研究されてきた。この場合、電池電圧は4Vを発生することができ、しかも金属リチウムの析出がないため、過充電、外部ショート、針刺し、押しつぶし等の実験によつても安全性が確認され、民生用として出回るよう

なっている。しかしながら、今後の大幅な高エネルギー密度化、また大型化がなされた場合には、一層の難燃化などの安全性向上が求められている。現在使用されている電解液溶媒は、必ずしも満足のいく高い引火点を有するものでなく、自己消火性もない。

【0006】このため、自己消火性のある化合物として知られているリン酸エステル類を電解液に添加することが提案されている(特開平4-184870号公報)。しかしながら、この種の化合物を15重量%以上添加した電解液は、難燃性はクリアされるが、逆に電池充放電効率、電池のエネルギー密度、電池寿命の点で問題があった。更にリン酸トリメチルやリン酸トリエチルなどのリン酸エステル類は金属リチウムとの反応性があるため、負極に金属リチウム、リチウム合金を用いたりリチウム二次電池には適していない。また前述のロッキングチエア型のリチウムイオン二次電池であっても、誤使用によって極度の過充電を行うなど苛酷な試験条件下では、金属リチウムが析出する可能性がある。

【0007】本発明は上記の問題点に鑑みてなされたもので、充放電効率の低下や充放電線返後の電池エネルギー密度の低下を生じることがなく、自己消火性を有し、引火点が高く、しかも金属リチウムとの反応性の低い非水電解液を提供することを目的とする。更に本発明は、耐電圧及び電気伝導性に優れ、負荷特性、低温特性に優れた非水電解液を提供することを目的とする。更に本発明は、高電圧を発生でき、電池性能が優れ、長寿命の非水電解液電池を提供することを目的とする。

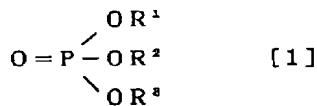
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高電圧を発生でき、電池特性に優れた非水電池用電解液を作るため、高い自己消火性作用を持つリン酸エステル化合物について鋭意研究を行った。その結果、リン酸エステルの置換基の少なくとも一つをフッ素原子などのハロゲン原子で置換するとリチウム金属との反応性を低下させることができることを見出し、このリン酸エステルを添加することによって自己消火性を維持し電池性能にも優れた非水電池用電解液が得られることを見出した。

【0009】すなわち、本発明の非水電解液は、一般式【1】で示されるリン酸エステル化合物を含有するものである。

【0010】

【化3】



【0011】(R¹、R²、R³は同一あるいは異なるてもよく、それぞれアルキル基またはハロゲン原子置換アルキル基を表し、R¹、R²、R³の少なくとも1つはハロゲン原子置換アルキル基を表す。)

また本発明の非水電解液電池は、上記リン酸エステル化合物を含有する電解液を使用するものである。

【0012】一般式【1】のリン酸エステル化合物は自己消火性を有し、電解液に添加することにより電解液に自己消火性を付与するとともに、R¹、R²、R³のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換されることにより、本発明の非水電解液のリチウム金属との反応性を減少させることができる。R¹、R²、R³の少なくとも1つがハロゲン原子置換アルキル基であれば、残りはアルキル基でもハロゲン原子置換アルキル基であってもよい。

【0013】ここで、リン酸エステルの自己消火作用は、リン酸エステル中のリン含量が高いほど、すなわち置換基のR¹、R²、R³の分子量が小さいほど大きく、また添加量が多いほど大きい。しかし、分子量の大きいリン酸エステルの添加量を増やすことは、その添加によって電解液の粘度増加が大きくなり電導度が低下するため好ましくない。従って、R¹、R²、R³の炭素数はなるべく小さいことが望ましく、R¹、R²、R³がアルキル基の場合、好適には1~4個、ハロゲン原子置換アルキル基の場合に好適には2~4個である。

【0014】アルキル基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。またハロゲン原子置換アルキル基としては、フッ素原子置換アルキル基、塩素原子原子置換アルキル基、臭素原子置換アルキル基が挙げられ、また1つの置換基にフッ素、塩素、または臭素が混在しているものでもよい。フッ素原子置換アルキル基の場合を例に挙げると、トリフルオロエチル基、ジフルオロエチル基、モノフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロピル基、1, 3-ジフルオロ-2-プロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、ヘキサフルオロ-2-メチルイソプロピル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、バーフルオロー-t-ブチル基などが挙げられる。その他、上記と同様の構造でフッ素の代りに塩素、臭素で置換したものも例示される。

【0015】本発明のリン酸エステル化合物としては、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸メチル(ジトリフルオロエチル)、リン酸ジメチル(トリフルオロエチル)、リン酸エチル(ジトリフルオロエチル)、リン酸ジエチル(トリフルオロエチル)、リン酸プロピル(ジトリフルオロエチル)、リン酸ジプロピル(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(ペンタフルオロプロピル)、リン酸メチル(ジペンタフルオロプロピル)、リ

5

ン酸ジメチル（ペントフルオロプロピル）、リン酸エチル（ジペントフルオロプロピル）、リン酸ジエチル（ペントフルオロプロピル）、リン酸ブチル（ジペントフルオロプロピル）、リン酸ジブチル（ペントフルオロプロピル）、そのほか前述のハロゲン原子置換アルキル基とアルキル基とを有するものが挙げられる。

【0016】式【1】のハロゲン原子置換リン酸エステル化合物は前述のように溶媒を燃えにくくする作用があり、しかもリン酸トリメチルなど通常のリン酸エステル化合物に比べリチウム金属との反応性も大きく抑えられているが、それ単独で溶媒として用いた場合には、電解液の伝導度を低下し電池のエネルギー密度を低下する性質を持つ。従って、本発明の非水電解液を実用的な二次電池用電解液として使用するためには、溶媒として上記ハロゲン原子置換リン酸エステル化合物と他の溶媒との混合溶媒を用いる。この場合、ハロゲン原子置換リン酸エステル化合物の添加量は、好適には溶媒全体に対し1～20体積%、より望ましくは5～15体積%添加されればよい。このような範囲とすることにより、電導度の低下や電池のエネルギー密度の低下等、電池性能に影響を及ぼすことなく、しかも十分な自己消火作用を得ることができる。

【0017】上記ハロゲン原子置換リン酸エステル化合物が添加される溶媒としては、従来より用いられている、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、メチル-N, N-ジメチルカーパメートなどのカーパメート類、更に炭酸ジエチル等の鎖状エステル類、炭酸プロピレン等の環状エステル類を1種または2種以上混合して用いることができる。特に高電圧電池として用いる場合には、上記ハロゲン原子置換リン酸エステルは、鎖状エステル及び/または環状エステルとの混合溶媒とすることによって電解液の電導度を高めることができ、電池性能を良好にすることができます。

【0018】ここで用いられる鎖状エステルは、一般式【2】で表される1種またはこれらの混合物である。

【0019】

【化4】



【0020】（式中、R⁴はメチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基あるいはエトキシ基を表し、R⁵は炭素数1から3個の鎖状あるいは分枝状アルキル基を表す。）

一般式【2】で表される鎖状エステルをハロゲン原子置換リン酸エステルに混合して用いることによって、電解液の粘度を下げることができ、常温から低温での電気伝導性に優れた電解液が得られる。このような鎖状エステルとしては、例えばジメチルカーボネート、メチルエチ

6

ルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどを例示することができる。特に電池の正極として、4Vを発生できるLiCO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂等を用いた電池の電解液の場合には、耐酸化安定性から、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。

【0021】鎖状エステルの電解液溶媒中の濃度は通常20～90体積%の範囲で用いることができ、好ましくは40～80体積%の範囲で用いることができる。また環状エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、マーブチロラクトンまたはスルホランから選ばれる1種またはこれらの混合物が用いられ、好ましくはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートが選ばれる。これら環状エステルは電解液溶媒中の濃度が通常10～70体積%の範囲で用いることができ、好ましくは20～60体積%の範囲で用いることができる。環状エステルをハロゲン置換リン酸エステルに混合して用いることによって電解質の解離性を高めることができ電導度を高めることができる。

【0022】また上述の鎖状エステルと環状エステルとともにハロゲン原子置換リン酸エステルに混合して使用すると、粘度低下の効果と電解質の解離の効果が相乗されるため更に好ましい。尚、電池の正極として、3V程度の電圧を発生できるV₂O₅、ポリアニリン等を用いた電池の場合は、これら鎖状エステル及び環状エステルの代りにあるいは併用して、それより耐電圧の低いジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、メチル-N, N-ジメチルカーパメートなどのカーパメート類、N-メチルオキサソリドン、N-メチルピロリドンなどのカーパメートやアミド類も使用できる。

【0023】本発明の電解液に用いる電解質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiAlCl₄、LiS₂F₆などのリチウム塩を使用することができるが、特にLiPF₆が好ましい。電解質としてLiPF₆を用いた場合、本発明のリン酸エステル化合物の含有量を低くしても高い自己消火性を保持できる。従って、電池の充放電効率やエネルギー密度の低下を防ぐことができる。

【0024】電解液中の電解質濃度は通常、0.1～3モル/リットルの濃度範囲で使用することができ、好ましくは0.5～2モル/リットルの濃度範囲で用いるこ

とができる。本発明の非水電解液電池は、上記組成の電解液を使用するものであり、少なくとも正極、負極、セパレータから成る電池である。

【0025】負極材料としては金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドープ・脱ドープが可能な炭素材料を用いることができ、特にリチウムイオンをドープ・脱ドープが可能な炭素材料を用いることが好ましい。このような炭素材料としてはグラファイトでも非晶質炭素でもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズなどあらゆる炭素材料を用いることができる。

【0026】正極材料としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 等の遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、ポリアニリン、ポリビロールなどの導電性高分子、ジスルフィド化合物のように可逆的に電解重合、解重合する化合物あるいは $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ などのリチウムと遷移金属からなる複合酸化物を用いることができ、好ましくはリチウムと遷移金属からなる複合酸化物が用いられる。

【0027】本発明の非水電解液電池は電解液として以上説明した非水電解液を含むことにより、高電圧を発生でき、電池充放電効率が高く、充放電の繰返し後でも電池のエネルギー密度の低下のない、実用性に優れた非水二次電池とすることができます。尚、本発明の非水電解液電池の形状、形態等は特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、カード型、大型など本発明の範囲内で任意に選択することができる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

1. リン酸エステル化合物の金属リチウムとの反応性の評価

露点-60℃のアルゴン雰囲気で、長さ2cm、幅0.5cm、厚さ0.5mmの金属リチウム箔と脱水・蒸留精製したリン酸エステル化合物10mlをガラス容器中に混合し、リチウム箔を金属の清浄面が現れるようにリン酸エステル中でリチウム表面を削った。このガラス容

器を種々の温度に加熱し金属リチウムとリン酸エステル化合物の反応を観察した。リン酸エステル化合物としては、フッ素原子置換リン酸エステル化合物であるリン酸トリ（トリフルオロエチル）（以下、TFEPAと略記する）及びリン酸トリス（2-クロロエチル）（以下、TCEPAと略記する）、比較例としてリン酸トリメチル及びリン酸トリエチル（以下、TEPAと略記する）を用いた。

【0029】その結果、リン酸トリエチルでは165℃で激しく発泡して反応し、その反応熱でリチウムが融解し、またリン酸トリメチルでも180℃で発泡して反応したのに対し、TFEPAは180℃において金属リチウムの融解が見られたが、融解しても表面に灰色の被膜が生成したのみで、反応は継続しなかった。

2. 電解液の自己消火性評価

電解液溶媒としてプロピレンカーボネート（以下、PCと略記する）、メチルエチルカーボネート（以下、MECと略記する）及びリン酸エステル（TFEPA、TCEPA）の三者を所定割合で混合した溶媒を用い、電解質として六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.0モル/リットル溶解させた電解液を用意した。また比較例として溶媒にPCおよびMECの混合溶媒を用いて電解質として同じ電解質を同量用いた電解液を用意した。

【0030】幅1.5cm、長さ30cm、厚さ0.04mmの短冊状のセパレータ用マニラ紙を、電解液試料の入ったビーカーに1分以上浸した。マニラ紙から滴り落ちる過剰の試料をビーカー壁で拭った後、マニラ紙を2.5cm間隔で支持針を有するサンプル台の支持針に刺して水平に固定した。マニラ紙とサンプル台を25cm×25cm×50cmの金属製の箱に入れ、一端にライターで着火し、燃えた長さ（燃焼長）および最初の針から最後の針までの30cmの間にマニラ紙が燃えるのに要した時間を各3回測定した。燃焼長と、燃焼に要した時間から算出した燃焼速度とを表1に示した。

【0031】

【表1】

溶媒組成(体積比)		燃焼長 (cm)	燃焼速度 (cm/sec)
PC/ MEC/ TFEPA	40/55/05	25	0.8
	40/53/07	20	0.7
	40/50/10	2	0.5
	40/40/20	~0	~0
PC/ MEC/ TCEPA	40/55/05	20	0.7
	40/53/07	5	0.5
	40/50/10	~0	~0
	40/40/20	~0	~0
PC/MEC	40/60/00	30	0.8

【0032】尚、表中燃焼速度「0」は燃焼しなかったことを示す。また電解液溶媒としてPC、MEC及びTFEPAをそれぞれ40/50/10(体積比)で含む混合溶媒を用い、電解質濃度を1.0モル/リットルとし、電解質を種々に変えた場合について上述と同様にセ*

*パレータ紙(マニラ紙)の燃えた長さを測定した。その結果を表2に示した。

電解質(*)	燃焼長(cm)	備考
LiBF ₄	20	
LiPF ₆	2	
LiClO ₄	30	激しく燃焼
LiCFSO ₃	30	
なし	30	

* 溶媒PC/MEC/TFEPA=40/50/10、電解質濃度1.0mol/l

【0034】表2からも明らかなように、電解質としてLiPF₆を用いた場合に特に優れた自己消火性を示した。

3. 電解液の耐電圧及び電気伝導度の測定

PC、MEC及びTFEPAの混合組成を表3に示すように変えた混合溶媒を用いて、電解質としてLiPF₆ 40 3.8g(2.5mモル)を各混合溶媒に溶かし、2.5mlの電解液(電解質濃度1.0モル/リットル)を調整した。これら電解液の電気伝導度及び耐電圧を測定した。電気伝導度はインピーダンスマータを用い、10k

Hzで測定した。また電解液の耐電圧の測定は、作用極にグラッシーカーボン、対極に白金、参照極にリチウム金属を使用した三極式耐電圧測定セルに上記電解液を入れ、ポテンシオガルバノスタットで10mV/secで電位走引し、リチウム金属の電位を基準として酸化分解電流が0.1mA以上流れなかった範囲を耐電圧とした。結果を表3に示した。

【0035】

【表3】

11

12

溶媒組成(体積比) PC/MEC/TFEPA	耐電圧 (V)	電気伝導度 (ms/cm)25°C
40/55/05	—	7.9
40/53/07	—	7.5
40/50/10	—	7.2
40/40/20	—	5.8
50/00/50	7.2(*)	3.1
40/60/00	6.4	8.9

* 酸化電流は 6. 4 V から流れ始めた。

【0036】表3からも明らかなように、本発明の電解液は高い耐電圧と実用レベルの電気伝導度を示した。

4. 電池の充放電効率及びサイクル特性の評価

図1に示すような電池寸法が外径20mm、高さ2.5mmのコイン形非水電解液電池を作成した。負極1にはリチウム金属を、正極2にはLiCoO₂5重量部に導電剤としてグラファイト12重量部、結合剤としてフッ素樹脂3重量部を加えた混合物を加圧成形したものを用いた。これら負極1、正極2を構成する物質は、ポリプロピレンから成る多孔質セパレータ3を介してそれぞれ負極缶4及び正極缶5に圧着されている。このような電池の電解液として、PC、MEC及びTFEPAを体積比で45:45:10の割合で混合した溶媒に六フッ化リチウムを1.0モル/1の割合で溶解させたものを用い、封口ガスケット6により封入した。

【0037】このように作成した電池(実施例1)について、1.0mAの電流で上限電圧を4.2Vとして10時間充電し、続いて1.0mAの電流で3.0Vとなるまで放電した時の充放電効率を測定した。また、このような充放電を所定サイクル繰返し、充放電効率の変化を観察した。図2はその結果を示すもので、充放電効率をサイクル数に対してプロットしたものである。

【0038】また実施例2として、電解液溶媒にPC、MEC及びTFEPAを体積比で45:45:10の混合溶媒を用い、比較例として電解液溶媒にPC、MEC及びTFEPAの混合溶媒(体積比で45:45:10)

を用い、その他は上述と同様に作成したコイン形電池について、同様の充放電効率を測定した。図2からも明らかなように、本実施例の電解液溶媒を用いた電池は、優れたサイクル特性を示した。

【0039】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明によれば電解液溶媒として特定のハロゲン置換リン酸エステル化合物を含む有機溶媒を用いることにより、リチウム金属との反応性が低く自己消火作用を示し、実用レベルの電導度を持つ非水電解液を提供することができる。特に電解液溶媒として特定のハロゲン置換リン酸エステル化合物と特定のエステル化合物との混合溶媒とすることにより、低粘度で低温特性の優れた電解液を得ることができる。また本発明によれば、このような非水電解液を電解液として用いることにより、高電圧を発生することができ、充放電性能等の電池性能が優れた非水二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

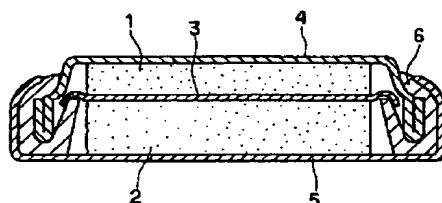
【図1】 本発明の非水電解液電池の1実施例を示す概略断面図。

【図2】 本発明の非水電解液を用いた電池の充放電サイクル特性を示す図。

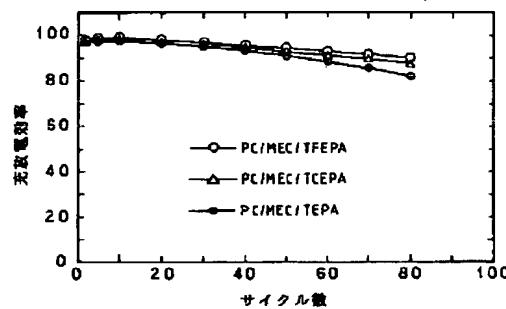
【符号の説明】

- 1 ……負極
- 2 ……正極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 茂
東京都品川区北品川六丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 成瀬 義明
東京都品川区北品川六丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 小丸 篤雄
東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会
社ソニー・エナジーテック内